

ANTISTATIC PAINT COMPOSITION

Patent Number: JP2049075
 Publication date: 1990-02-19
 Inventor(s): YONEDA TADAHIRO; others: 03
 Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD
 Requested Patent: ☐ JP2049075
 Application Number: JP19880198981 19880811
 Priority Number(s):
 IPC Classification: C09D5/24; C09K3/22; C09K3/32
 EC Classification:
 Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject composition capable of imparting excellent antistaticity to an article simply by coating and suitable as an electric field attenuation paint, antistatic paint and secondary electron emission paint by mixing a heteropoly acid to a coating substrate containing a film-forming resin as a vehicle.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by mixing (A) a coating substrate containing 100 pts.wt. of a film-forming resin as a vehicle with (B) 0.5-100 pts.wt. (preferably 1-50 pts.wt.) of a heteropoly acid [preferably a composite oxyacid of (i) at least one kind of element selected from B, Al, Ga, Si, Ge, Ce, Ti, Zr, Sb, Bi, Rh, Cu, Pt, P, Fe, Co and Ni and (ii) at least one kind of element selected from Mo, W and V].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平2-49075

⑤Int.Cl.⁵C 09 D 5/24
C 09 K 3/22
3/32

識別記号

P Q W
K A E
K A C

庁内整理番号

6944-4 J
6958-4 H
6958-4 H

⑬公開 平成2年(1990)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭発明の名称 制電性塗料組成物

⑯特 願 昭63-198981

⑰出 願 昭63(1988)8月11日

⑱発明者 米田 忠 弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑱発明者 佐 竹 剛 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地 日本触媒化学工業株式会社内

⑱発明者 西 田 学 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑱発明者 中 原 三 郎 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社姫路製造所内

⑲出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

明 細 書

ロジウム、銅、白金、リン、鉄、コバルトおよびニッケル

1. 発明の名称

制電性塗料組成物

B群：モリブデン、タングステンおよびバナジウム

2. 特許請求の範囲

- (1) 皮膜形成性樹脂をビヒクルとしてなる塗料用基材にヘテロポリ酸を皮膜形成性樹脂100重量部に対して0.5～100重量部の範囲の割合で混合することを特徴とする制電性塗料組成物。
- (2) ヘテロポリ酸が、下記のA群の中から選ばれる少なくとも一種の元素および下記のB群の中から選ばれる少なくとも一種の元素の複合酸である請求項1記載の制電性塗料組成物。

(記)

A群：ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、セリウム、チタン、ジルコン、アンチモン、ビスマス、

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、物品に制電性を付与するための制電性塗料組成物に関するものである。更に詳しくは、特定の導電性無機材料を塗料用基材に混合してなる例えば電界緩和塗料、帯電防止塗料、二次電子放出塗料等の制電性機能を有する塗料組成物に関し、特に、該塗料組成物をプラスチック、ゴム、金属、ガラス、セラミック等の繊維、フィルム、成形板等に塗布して得られる材料は、電荷、電流、電圧および抵抗値等を制御する電子機器関連の素子として工業的に有用である。

(従来の技術)

従来、物品に制電性を付与する目的で、制電性フィラーを物品に混合分散したり、塗料用基材に制電性フィラーを混合・分散して得た制電性塗料を物品に塗布したりする技術は公知である。中でも、制電性塗料は、対象となる物品に自由度があり、少量で目的とする制電性が得られるため、好まれる傾向にある。そして、制電性フィラーとしては、例えばカーボンブラックやカーボン繊維等のカーボン系フィラー、金属粉や金属繊維等の金属系フィラー、炭化ケイ素やタングステンカーバイド等の炭化物系フィラーあるいは酸化錫や酸化インジウム等の金属酸化物系フィラーなどが導電性に優れていることから使用されてきた。

しかし、これらの制電性フィラーは、形状や組成上での偏りから導電性が不均一であったり、また形状や組成上の偏りが無い場合でも塗料中への分散性が悪いために得られる塗膜中での導電性が不均一となったり塗料中での経時安定性が悪い等の問題点があった。しかも、目的とする制電性を

得るためには制電性フィラーを多量に添加する必要があったり、塗膜の色調も限定されてしまうという問題点があった。

また、例えば四級アンモニウム塩などの界面活性剤を配合した制電性塗料も知られている。しかし、界面活性剤を大量に配合しないと制電性付与効果がなく、得られる塗膜表面がべとついたり、水洗により効果が低下したりするという問題点もあった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らは、塗料中にヘテロポリ酸を混合すると、ヘテロポリ酸の比較的少量の添加で塗膜に均一な制電性を付与する事ができるのを見だし、本発明に至ったものである。

(課題を解決するための手段および作用)

本発明は、皮膜形成性樹脂をビヒクルとしてなる塗料用基材にヘテロポリ酸を皮膜形成性樹脂100重量部に対して0.5～100重量部の範囲

の割合で混合することを特徴とする制電性塗料組成物に関するものである。

本発明に使用しうるヘテロポリ酸としては、その結晶構造において中心となりうる元素(以下A群元素とよぶ。)と、A群元素の酸素酸と複合酸素酸をつくりうる元素(以下B群元素とよぶ。)とからなるもので、例えば次に記載の第1～3表のヘテロポリ酸が挙げられる。

第1表 (B群元素がモリブデンの場合)

A群元素とMoの比	A 群 元 素	ヘテロポリ酸の式
1:12	$P^{5+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}$	$[A^n Mo_{12} O_{40}]^{-(8-n)}$ $[Ce Mo_{12} O_{42}]^{-8}$
1:11	P^{5+}, Ge^{4+}	$[A^n Mo_{11} O_{39}]^{-(12-n)}$
2:5	P^{5+}	$[P_2 Mo_5 O_{23}]^{-6}$
1:10	P^{5+}	$[PMo_{10} O_x]^{-(2x-65)}$
1:9	Ni^{4+}	$[Ni Mo_9 O_{32}]^{-6}$
1:6	$Co^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Rh^{3+}, Ga^{3+}, Ni^{2+}$	$[A^n Mo_6 O_{24} H_6]^{-(6-n)}$
2:18	P^{5+}	$[P_2 Mo_{18} O_{62}]^{-6}$
2:17	P^{5+}	$[P_2 Mo_{17} O_x]^{-(2x-112)}$
1:6■	$Co^{2+}, Cu^{2+}, P^{3+}, P^{5+}$	$[A^n Mo_6 O_x]^{-(2x-36-n)}$

第2表 (B群元素がタングステンの場合)

A群元素とWの比	A 群 元 素	ヘテロポリ酸の式
1:12	$P^{5+}, Si^{4+}, Ti^{4+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, B^{5+}$	$[A^{n+}W_{12}O_{40}]^{-(18-n)}$
1:11	Si^{4+}, Pt^{4+}	$[A^{n+}W_{11}O_x]^{-(2x-66-n)}$
1:6	Ni^{2+}, Ga^{3+}	$[A^{n+}W_6O_{24}H_6]^{-(6-n)}$
2:18	P^{5+}	$[P_2W_{18}O_{62}]^{-7}$
2:17	P^{5+}	$[P_2W_{17}O_x]^{-(2x-112)}$
1:6	P^{5+}	$[PW_6O_x]^{-n(2x-41)}$

第3表 (B群元素が複数の場合)

A群元素	B 群 元 素	ヘテロポリ酸の式
P	W, Mo	$[PW_x-xMo_xO_{40}]^{-3}$
P	Mo, V	$[PMo_x-xV_xO_{40}]^{-(3+x)}$
P	W, Mo, V	$[PW_x-x-yMo_x-yV_yO_{40}]^{-(3+y)}$
Si	Mo, V	$[SiMo_x-xV_xO_{40}]^{-(4+x)}$
Si	W, V	$[SiW_x-xV_xO_{40}]^{-(4+x)}$

(但しnは原子価数を表わし、xは11までの正の整数、
yはx+yが11までの正の整数をそれぞれ表わす。)

ポリ酸が水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、カルボン酸類、エステル類などを含む溶媒中に均一に溶解された状態；あるいはヘテロポリ酸がシリカ、酸化チタン、アルミナ、ゼオライト、炭化ケイ素、ヘテロポリ酸塩などの無機微粒子やポリスチレン、ナイロン、ポリ(メタ)アクリレートなどの有機微粒子などに担持または含浸された状態などが自由に選択できる。

なお、ヘテロポリ酸を前記溶媒に溶解して用いる場合に、それら溶媒との付加物を形成していても支障はない。またヘテロポリ酸を塗料用基材と混合した場合に、基材中に含まれる皮膜形成性樹脂、溶剤および各種添加剤などとの付加物を形成したり、金属イオンや有機塩基化合物などと部分的に塩を形成したりすることがあっても、特に問題となることはない。

上述のヘテロポリ酸を塗料用基材に混合する方法としては、顔料やフィラーを塗料用基材に混合する従来公知の塗料調製方法に従えばよい。例えばペイントシェーカーやボールミル等の混合機あ

このようなヘテロポリ酸は、一般に構成するA群元素やB群元素の種類およびその比率や製法により固有の結晶水を有した形で得られるが、それをさらに乾燥した場合、乾燥条件により固有値以下で任意の結晶水を有したものとしても得られる。更に乾燥すると無水のヘテロポリ酸としても得られる。これらはいずれも本発明の要件をみたすものである。

ヘテロポリ酸の合成法としては、公知の方法が採用でき、例えばリン酸イオンとタングステン酸イオンを酸性条件で反応させることにより典型的なヘテロポリ酸であるリンタングステン酸を合成することができる。その他のヘテロポリ酸の合成法としては、例えば日本結晶学会誌 17, 127 (1975) に記載された佐々木らの論文などにある方法が応用できる。

本発明の制電性塗料組成物は、上述したヘテロポリ酸を皮膜形成性樹脂をビヒクルとする塗料用基材に混合して得られるが、混合時のヘテロポリ酸の形態としては、粉体の状態；あるいはヘテロ

あるいはニーダーやロール等の混練機に塗料用基材および上述したヘテロポリ酸の粉体、溶液あるいは担持体を投入して両者を混合すればよい。投入の順序は自在であり、例えばヘテロポリ酸を少量の塗料用基材に混合してペーストとし、これを所定量の塗料用基材で希釈して本発明の塗料組成物とすることもできる。

ヘテロポリ酸の塗料用基材への混合割合は、ビヒクルとしての皮膜形成性樹脂100重量部に対して0.5～100重量部、好ましくは1～50重量部の範囲である。この割合が0.5重量部未満では、得られる塗料組成物の物品に対する制電性付与効果が不十分となる。また、100重量部を超える多量としても、制電性付与効果が向上しないばかりか得られる塗料組成物を物品に塗布して得た塗膜の機械的強度が低下する。

本発明の制電性塗料組成物においてビヒクルとして用いられる皮膜形成性樹脂としては、物品上に塗布された際に皮膜を形成しうる樹脂で従来からビヒクルとして塗料用基材に配合して用いられ

ている公知のものでよく、例えば(メタ)アクリル系、ビニル系、セルロース系、エポキシ系、フェノール系、メラミン系、尿素系、ポリエステル系、アルキッド系、ウレタン系、アミノ系、アミド系、イミド系、シリコン系、ゴム系等の合成樹脂や天然樹脂の一種又は二種以上が挙げられる。中でも、ヘテロポリ酸と相互作用しうる親水性官能基を分子中に有する樹脂が好ましい。このような官能基の例としては、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基およびその金属塩やアンモニウム塩、カルボニル基、エステル基、アルデヒド基、メチロール基、シラノール基、ハロゲン基、ウレタン基、メルカプト基、アミノ基、アミド基などが挙げられる。

また、皮膜形成性樹脂の皮膜形成を促進するため、該樹脂を溶解する溶剤や該樹脂を分散する水等の各種分散媒が塗料用基材に配合されていてもよく、塗料用基材は、一般に皮膜形成性樹脂の有機溶剤溶液や水性分散液の形態でヘテロポリ酸と混合される。

例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、不飽和および飽和ポリエステル樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等のプラスチック類；天然ゴム、SBRゴム、シリコンゴム、ポリウレタンゴム等のゴム類；鉄、アルミ、ステンレス等の金属類；ソーダガラス、パイレックスガラス等のガラス類；ジルコニア、チタニア、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、窒化ケイ素等のセラミック類等が挙げられる。

(発明の効果)

ヘテロポリ酸を塗料用基材中に混合してなる本発明の制電性塗料組成物は、組成物中の該ヘテロポリ酸の配合量が比較的少なくても、組成物を物品に塗布するだけで物品に顕著な制電性を付与することができる。

また、本発明の制電性塗料組成物は、得られる

本発明において塗料用基材にヘテロポリ酸を混合するに際し、従来から制電性塗料に配合して用いられてきたカーボンブラックやカーボン繊維等のカーボン系フィラー、金属粉や金属繊維等の金属系フィラー、炭化ケイ素やタングステンカーバイド等の炭化物系フィラー、酸化錫や酸化インジウム等の金属酸化物系フィラーあるいはヘテロポリ酸塩微粒子などの制電性フィラーや、塗料用基材に溶解可能なヘテロポリ酸塩あるいは界面活性剤などを併用することもできる。

本発明の制電性塗料組成物を用いて物品に制電性皮膜を形成するには、繊維、フィルム、成形板等の各種形状の物品に該塗料組成物を塗布したのち、必要により乾燥、加熱、光照射等の後処理を行なう。塗布方法としては、例えばスプレー、ディッピング、ロールコーター、ナイフコーター、スピンコーター、ハケ塗り等の従来から公知の方法を採用できる。

また、本発明の制電性塗料組成物を塗布する対象となる物品の素材としては、特に制限なく、例

塗膜の導電性等の電気的性質の均一性に優れるため、電荷、電流、電圧および抵抗値等の制御素子を作成するための塗料、例えば電界緩和塗料、帯電防止塗料、二次電子放出塗料等としても好適である。

(実施例)

以下、実施例により本発明を詳述するが、この実施例により本発明の範囲が何ら制限されるものではない。

実施例 1

リンモリブデン酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$)の粉体30重量部をアロロン50(中油性アルキッド樹脂、樹脂固形分50%、日本触媒化学工業株式会社)200重量部に添加し、バイントシェーカーで30分間混合し、制電性塗料とした。この制電性塗料をポリエチレンテレフタレートフィルムにドクターブレード法により、乾燥後の塗膜厚さが5 μ になるように塗布した。

得られた塗膜の表面抵抗値を20℃、50%RHで測定した時の結果を第4表に示した。

実施例 2

リンタングステン酸 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$) の粉体30重量部をアクリセツト270E (アクリル系エマルジョン、樹脂固形分42%、日本触媒化学工業製) 240重量部に添加し、ペイントシェーカーで30分間混合し、制電性塗料とした。この制電性塗料をポリエチレンテレフタレートフィルムにドクターブレード法により、乾燥後の塗膜厚さが5 μ になるように塗布した。

得られた塗膜の表面抵抗値を20℃、50%RHで測定した時の結果を第4表に示した。

実施例 3

ケイモリブデン酸 ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$) の粉体30重量部をアロロン4500 (エポキシ変成樹脂、樹脂固形分50%、日本触媒化学工業製) 200重量部に添加し、ペイン

トシェーカーで30分間混合し、制電性塗料とした。この制電性塗料を、ペークライト製成形板にバーコーターにより乾燥後の塗膜厚さが5 μ になるように塗布した。

得られた塗膜の表面抵抗値を20℃、50%RHで測定した時の結果を第4表に示した。

実施例 4

ケイタングステン酸 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$) の粉体30重量部をアロロン76 (アクリル樹脂、樹脂固形分50%、日本触媒化学工業製) 200重量部に添加し、ペイントシェーカーで30分間混合し、制電性塗料とした。この制電性塗料を、クロロブレンゴム製シートに、バーコーターにより乾燥後の塗膜厚さが5 μ になるように塗布した。

得られた塗膜の表面抵抗値を20℃、50%RHで測定した時の結果を第4表に示した。

第 4 表

実施例	ヘテロポリ酸の種類	ヘテロポリ酸の量 (重量部)	塗料の種類	樹脂固形分の量	基材の種類	(注1) 表面抵抗値 (Ω/\square)
1	リンモリブデン酸	30	アロロン 50	100	ポリエチレンテレフタレートフィルム	2.2×10^7
2	リンタングステン酸	30	アクリセツト 270E	"	"	5.1×10^7
3	ケイモリブデン酸	30	アロロン 4500	"	ペークライト製成形板	3.7×10^7
4	ケイタングステン酸	30	アロロン 76	"	クロロブレンゴム製シート	6.0×10^7

(注1) 表面抵抗値はいずれも20℃、50%RHの雰囲気中で測定した。

実施例 5

実施例2において、リンタングステン酸 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$) の量を0.1、2、30、50および100重量部と変化させた他は同様にして、制電性塗料を製造した。これらの制電性塗料を実施例2と同様にしてポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、その表面抵抗値を測定した結果を第5表に示した。

第5表の結果より明らかなように、リンタングステン酸の量が0.1重量部の場合、塗膜の導電性が不充分であった。

第 5 表

ヘテロポリ酸の種類	ヘテロポリ酸の量 (重量部)	塗料の種類	樹脂固形分の量	基材の種類	(注1) 表面抵抗値 (Ω/\square)
リンタンングステン酸	0.1	アクリセツト 270E	100	ポリエチレンテレフタレートフィルム	5.0×10^{14}
"	2	"	"	"	8.9×10^{10}
"	30	"	"	"	5.1×10^7
"	50	"	"	"	1.7×10^7
"	100	"	"	"	6.5×10^6

(注1) 表面抵抗値はいずれも20℃、50%RHの雰囲気中で測定した。

実施例 6

実施例 2 において、制電性塗料をポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して得られた塗膜の温度による表面抵抗値の変化を測定した。その結果を第 6 表に示した。

第 6 表

温度 (℃)	相対湿度 (%RH)	表面抵抗値 (Ω/\square)
10	50	7.2×10^7
20	50	5.1×10^7
50	50	1.7×10^7
80	50	9.8×10^6

実施例 7

実施例 2 において、制電性塗料をポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して得られた塗膜の程度による表面抵抗値の変化を測定した。その結果を第 7 表に示した。

第 7 表

相対湿度 (%RH)	温度 (℃)	表面抵抗値 (Ω/\square)
20	20	1.5×10^8
35	20	7.0×10^7
50	20	5.1×10^7
80	20	4.0×10^7

実施例 8

リンモリブデン酸 ($H_3PMO_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$) の粉体 50 重量部をイオン交換水 50 重量部に溶解して得た水溶液をアクリセツト 188 E (アクリル系エマルジョン、樹脂固形分 30%、日本触媒化学工業株式会社) 333 重量部に添加し、ペイントシェーカーで 30 分間混合し、制電性塗料とした。この制電性塗料を、ポリエチレンテレフタレートフィルムにドクターブレード法により乾燥後の塗膜厚さが 5 μ になるように塗布した。得られた塗膜の表面抵抗値を 20℃、50%RH で測定した時の結果を第 8 表に示した。

実施例 9

リンタンングステン酸 ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$) の粉体 20 重量部をメタノール 20 重量部に溶解して得た溶液をアロロン 453 (アクリル樹脂、樹脂固形分 50%、日本触媒化学工業株式会社) 200 重量部に添加し、ペイントシェーカーで 30 分間混合し、制電性塗料とした。この制電

性塗料をポリエチレンテレフタレートフィルムにドクターブレード法により、乾燥後の塗膜厚さが5 μ になるように塗布した。

得られた塗膜の表面抵抗値を20℃、50%RHで測定した時の結果を第8表に示した。

実施例 10

ケイタングステン酸($H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$)の粉体10重量部をイオン交換水30重量部に溶解して得た水溶液に、炭酸ナトリウム0.16重量部をイオン交換水10重量部に溶解して得た水溶液をゆっくり添加した。

こうして得られたケイタングステン酸部分中和物の水溶液をアクリセツト262E(アクリル系エマルジョン、樹脂固形分37%、日本触媒化学工業(株)製)270重量部に添加し、ペイントシェーカーで30分間混合し、制電性塗料とした。この制電性塗料を、クロロブレンゴム製シートに、バーコーターにより乾燥後の塗膜厚さが5 μ になるように塗布した。

得られた塗膜の表面抵抗値を20℃、50%RHで測定した時の結果を第8表に示した。

実施例 11

ケイタングステン酸($H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$)の粉体10重量部をイオン交換水30重量部に溶解して得た水溶液に、炭酸リチウム0.22重量部をイオン交換水10重量部に溶解して得た水溶液をゆっくり添加した後、加熱濃縮して、ケイタングステン酸部分中和物の白色粉体を得た。

この粉体をアロロン376(中油性アルキッド樹脂、樹脂固形分50%、日本触媒化学工業(株)製)200重量部に添加し、ペイントシェーカーで30分間混合し、制電性塗料とした。この制電性塗料を、ベークライト製成形板にバーコーターにより乾燥後の塗膜厚さが5 μ になるように塗布した。

得られた塗膜の表面抵抗値を20℃、50%RHで測定した時の結果を第8表に示した。

第 8 表

実施例	ヘテロポリ酸の種類	ヘテロポリ酸の量(重量部)	塗料の種類	樹脂固形分の量	基材の種類	(注1) 表面抵抗値(Ω/\square)
8	リンモリブデン酸	50	アクリセツト188E	100	ポリエチレンテレフタレートフィルム	2.1×10^7
9	リンタングステン酸	20	アロロン453	"	"	1.0×10^8
10	ケイタングステン酸部分中和物	10	アクリセツト262E	"	クロロブレンゴム製シート	1.9×10^9
11	"	10	アロロン376	"	ベークライト製成形板	7.6×10^9

(注1) 表面抵抗値はいずれも20℃、50%RHの雰囲気中で測定した。